

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

YOSHINAWA et al,
March 30, 2004
BSKB, CLP
703-205-8000
011-10798051
2 of 3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 3 1 日
Date of Application:

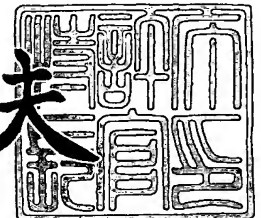
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 3 9 3 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 9 3 9 3 6]

出 願 人 信越化学工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 9 0 2 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 15114

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G03F 1/08

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 吉川 博樹

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 稲月 判臣

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 福島 慎泰

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 金子 英雄

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 岡崎 智

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フォトマスクブランク及びフォトマスク並びにその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に互いに異なる組成の 4 層以上で構成された多層膜を有するフォトマスクブランクにおいて、上記各層間の界面の組成がなだらかに傾斜していることを特徴とするフォトマスクブランク。

【請求項 2】 前記多層膜が金属シリサイドと酸素及び／又は窒素の化合物を主成分とする膜で構成されていることを特徴とする請求項 1 記載のフォトマスクブランク。

【請求項 3】 前記多層膜にモリブデンシリサイドの酸窒化物を主成分とする膜を 1 層以上設けたことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のフォトマスクブランク。

【請求項 4】 前記多層膜が位相シフト膜であり、かつ前記多層膜上にクロム系遮光膜もしくはクロム系反射防止膜又はこれらクロム系遮光膜及びクロム系反射防止膜を各々 1 層以上積層した複数層膜を形成したことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項記載のフォトマスクブランク。

【請求項 5】 組成が異なる複数のターゲットを備えたスパッタリング成膜装置を用いてスパッタリング成膜を行うに際し、前記複数のターゲットに印加する電力の組み合わせを、各層の界面付近で徐々に変えることにより組成の異なる膜を複数層形成することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 6】 前記ターゲットの組み合わせが、金属シリサイドターゲットとシリコンターゲットであることを特徴とする請求項 5 記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 7】 前記ターゲットの組み合わせが、金属ターゲットとシリコンターゲットであることを特徴とする請求項 5 記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 8】 前記複数のターゲットにより多層膜をスパッタリング成膜する際に、ターゲットに印加する電力の組み合わせを各層の界面付近で徐々に変え

る際の電力傾斜期間が、各層を成膜完了するまでの時間の 1 0 % 以上であることを特徴とする請求項 5 ～ 7 のいずれか 1 項記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 9】 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載のフォトマスクブランクの多層膜がパターン形成されてなることを特徴とするフォトマスク。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体集積回路等の製造などに用いられるフォトマスクブランク及びフォトマスク並びにフォトマスクブランクの製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

I C、L S I 及び V L S I 等の半導体集積回路の製造をはじめとして、広範囲な用途に用いられているフォトマスクは、基本的には透光性基板上にクロムを主成分とした遮光膜を有するフォトマスクブランクの該遮光膜に、フォトリソグラフィ法を応用して紫外線や電子線等を使用することにより、所定のパターンを形成したものである。近年では半導体集積回路の高集積化等の市場要求に伴ってパターンの微細化が急速に進み、これに対して露光波長の短波長化を図ることにより対応してきた。

しかしながら、露光波長の短波長化は解像度を改善する反面、焦点深度の減少を招き、プロセスの安定性が低下し、製品の歩留まりに悪影響を及ぼすという問題があった。

このような問題に対して有効なパターン転写法の一つとして位相シフト法があり、微細パターンを転写するためのマスクとして位相シフトマスクが使用されている。

【 0 0 0 3 】

この位相シフトマスク（ハーフトーン型位相シフトマスク）は、例えば、図 9（A），（B）に示したように、マスク上のパターン部分を形成している位相シフター部 b と、位相シフターの存在しない基板が露出している部分 a からなり、

両者を透過してくる光の位相差を約 180° とすることで、パターン境界部分の光の干渉により、干渉した部分で光強度はゼロとなり、転写像のコントラストを向上させることができるものである。また、位相シフト法を用いることにより、必要な解像度を得るための焦点深度を増大させることが可能となり、クロム膜等からなる一般的な遮光パターンを持つ通常のマスクを用いた場合に比べて、解像度の改善と露光プロセスのマージンを向上させることが可能なものである。

【0004】

上記位相シフトマスクは、位相シフター部の光透過特性によって、完全透過型位相シフトマスクとハーフトーン型位相シフトマスクとに実用的には大別することができる。完全透過型位相シフトマスクは、位相シフター部の光透過率が基板露出部と同等であり、露光波長に対して透明なマスクである。ハーフトーン型位相シフトマスクは、位相シフター部の光透過率が基板露出部の数%～数十%程度のものである。

【0005】

図1にハーフトーン型位相シフトマスクブランク、図2にハーフトーン型位相シフトマスクの基本的な構造をそれぞれ示す。図1のハーフトーン型位相シフトマスクブランクは透明基板1のほぼ全面にハーフトーン位相シフト膜2を形成したものである。また、図2のハーフトーン型位相シフトマスクは、上記位相シフト膜2をパターン化したもので、基板1上のパターン部分を形成する位相シフター部2a、位相シフターの存在しない基板露出部1aからなる。ここで、位相シフター部2aを透過した光は基板露出部1aを通過した光に対し、位相シフトされ、位相シフター部2aの透過率は被転写基板上のレジストに対しては感光しない光強度に設定される。従って、露光光を実質的に遮断する遮光機能を有する。

【0006】

上記ハーフトーン型位相シフトマスクとしては、構造が簡単で製造が容易な単層型のハーフトーン型位相シフトマスクがある。この単層型のハーフトーン型位相シフトマスクとしては、特開平7-140635号公報（特許文献1）記載の MoSiO_3 、 MoSiON 等の MoSi 系の材料からなる位相シフターを有するものなどが提案されている。

【0007】

このような位相シフトマスクに使用される位相シフトマスクブランクにおいて重要なことは、使用する露光波長における透過率、反射率、屈折率などの光学特性を満足しつつ、かつ薬品耐性などの耐久性及び低欠陥を実現しなくてはならないことである。

しかしながら、上記の単層型のハーフトーン型位相シフト膜は、光学特性を所望の値に設定すると膜組成が一義的に決まってしまうため、他の要求特性を満足した位相シフト膜を得ることが困難であった。

この問題を回避するために、光学的な特性を満足する層と薬品耐性等のほかの特性を満足する層を複数設けた位相シフト多層膜が提案されている。しかしながら、複数の膜で構成された位相シフト膜は、パターン形成時のエッチングパターン側面に段差が生じやすく、ラインエッジラフネスが悪化するといった問題があった。

更に、上記のような位相シフト膜以外にも組成の異なる複数の膜を積層して、一つの機能を持たせる場合、例えば、異なる組成の膜を交互に積層することによって反射膜を形成した反射型のフォトマスクがあるが、この様なときにも同様の問題に直面している。

【0008】**【特許文献1】**

特開平7-140635号公報

【0009】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記問題点を解決するためになされたもので、エッチングパターンのラインエッジラフネスが十分に小さなフォトマスクを与えるフォトマスクブランク及びそれを用いたフォトマスク並びにフォトマスクブランクの製造方法を提供することを目的とする。

【0010】**【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】**

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、基板上に4層以

上で構成された多層膜を有し、この多層膜における隣り合う膜の組成が異なる構造のフォトマスクブランクにおいて、多層膜を構成する各膜の界面の組成をなだらかに傾斜させることで、ラインエッジラフネスの小さなマスクパターンを描けるフォトマスクブランク及びそれを用いたフォトマスクが得られることを見出し、本発明をなすに至った。

【0011】

即ち、本発明は、下記のフォトマスクブランク及びフォトマスク並びにフォトマスクブランクの製造方法を提供する。

請求項 1：

基板上に互いに異なる組成の 4 層以上で構成された多層膜を有するフォトマスクブランクにおいて、上記各層間の界面の組成がなだらかに傾斜していることを特徴とするフォトマスクブランク。

請求項 2：

前記多層膜が金属シリサイドと酸素及び／又は窒素の化合物を主成分とする膜で構成されていることを特徴とする請求項 1 記載のフォトマスクブランク。

請求項 3：

前記多層膜にモリブデンシリサイドの酸窒化物を主成分とする膜を 1 層以上設けたことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のフォトマスクブランク。

請求項 4：

前記多層膜が位相シフト膜であり、かつ前記多層膜上にクロム系遮光膜もしくはクロム系反射防止膜又はこれらクロム系遮光膜及びクロム系反射防止膜を各々 1 層以上積層した複数層膜を形成したことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項記載のフォトマスクブランク。

請求項 5：

組成が異なる複数のターゲットを備えたスパッタリング成膜装置を用いてスパッタリング成膜を行うに際し、前記複数のターゲットに印加する電力の組み合わせを、各層の界面付近で徐々に変えることにより組成の異なる膜を複数層形成することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項記載のフォトマスクブランクの製造方法。

請求項 6：

前記ターゲットの組み合わせが、金属シリサイドターゲットとシリコンターゲットであることを特徴とする請求項 5 記載のフォトマスクブランクの製造方法。

請求項 7：

前記ターゲットの組み合わせが、金属ターゲットとシリコンターゲットであることを特徴とする請求項 5 記載のフォトマスクブランクの製造方法。

請求項 8：

前記複数のターゲットにより多層膜をスパッタリング成膜する際に、ターゲットに印加する電力の組み合わせを各層の界面付近で徐々に変える際の電力傾斜期間が、各層を成膜完了するまでの時間の 10% 以上であることを特徴とする請求項 5～7 のいずれか 1 項記載のフォトマスクブランクの製造方法。

請求項 9：

請求項 1～4 のいずれか 1 項記載のフォトマスクブランクの多層膜がパターン形成されてなることを特徴とするフォトマスク。

【0012】

この場合、本発明によれば、基板上に 4 層以上で構成された互いに組成の異なる多層膜を設けた構造のフォトマスクブランクにおいて、各々の膜の界面の組成がなだらかに傾斜していることで、前記多層膜にパターン形成を施し、フォトマスクを製作した場合に、マスクパターンのラインエッジラフネスを十分に小さくしたものが得られるものである。

更に、位相シフト膜を上記多層膜で形成すると共に、この位相シフト膜上にクロム系遮光膜もしくはクロム系反射防止膜又はこれらを各々 1 層以上積層した複数層膜を形成することにより、これらが相俟って、より精密なパターンニングが可能となり、更なる半導体集積回路の微細化、高集積化に十分対応することができるものである。

【0013】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明に係るフォトマスクブランクは、4 層以上で構成された多層膜を、石英、 CaF_2 等の露光光が透過する基板又は熱膨張係数が $1 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下の高平

平坦基板等の基板上に設けたものである。

本発明の多層膜は、位相シフト膜に適用することもできるし、反射膜や半透過膜などの光学的性質を有する膜として使用することもできる。

位相シフト膜として使用する場合は、図 1 に示したように、基板 1 上に、金属シリサイド化合物からなる位相シフト多層膜 2 を成膜してなるものである。この場合、本発明に係る位相シフトマスクは、位相シフトマスクブランクの位相シフト多層膜をパターン形成してなり、図 2 に示したように、パターン化された位相シフター部間が第 1 光透過部（基板露出部）1 a、パターン化された位相シフト多層膜（位相シフター部）2 が第 2 光透過部 2 a となるものである。

【0014】

上記の位相シフトマスクブランクは、透明基板上に、酸素源ガス及び／又は窒素源ガスを含むスパッタガスを用いた反応性スパッタ法により成膜することができ、露光光における透過率が数％～数十％（特に 3～40％であることが好ましい）を有し、位相シフター部を透過した光の位相が透明基板のみを透過した光に対し 180 度±5 度の位相差を有する金属シリサイドの酸化物、窒化物又は酸窒化物から形成された位相シフト多層膜が設けてあるものが好ましい。

【0015】

ここで、金属シリサイドターゲットとしては、緻密で高純度なターゲットが得られやすいモリブデンシリサイドを用いることが望ましく、前記位相シフト多層膜がモリブデンシリサイドの化合物を主成分とする膜、とりわけモリブデンシリサイドの酸窒化物を 1 層以上含むことが望ましい。また、モリブデンシリサイドの酸化物、窒化物又は酸窒化物の膜と、シリコンの酸化物、窒化物又は酸窒化物の膜を交互に積層させたものも好ましい。

また、本発明の多層膜を反射膜などの積層膜として使用する場合は、Si と Mo などの異なる組成の膜を規則正しく積層させた構造とすることが望ましい。

【0016】

本発明の多層膜は、4 層以上で構成されているものである。4 層未満では、膜界面の組成及び／又は組成比を傾斜させてもラインエッジラフネスを十分に小さくすることができない。なお、層数の上限は適宜選定され、特に制限されるもの

ではないが、通常 200 層以下、特に 100 層以下である。

【0017】

この場合、本発明においては、上記各層は互いに組成が相違し、かつ各層間の界面において組成がなだらかに傾斜しているものである。ここで、組成が異なるとは、各層を構成する構成元素が相違している場合のほか、構成元素が同じでもその組成比が相違している場合も含む。

【0018】

また、組成がなだらかに傾斜するとは、互いに隣接する層間に一方の層の組成から他方の層の組成に連続的に変化してもよく、段階的に変化してもよく、後者の場合 5 段階以上、特に 10 ～ 50 段階に組成が変化すればよい。

【0019】

なお、図 10 に示したように、上記組成がなだらかに傾斜する傾斜領域 7 の厚さ d は、この傾斜領域 7 を経て変化した組成の単層膜 6 の上記傾斜領域 7 の厚さ d をも含む厚さ D の 10% 以上、即ち $d/D \geq 0.1$ であることが好ましい。なお、 d/D の上限は適宜選定し得るが、通常、 $d/D \leq 1$ 、特に $d/D = 0.5$ である。 $d/D < 0.1$ ではラインエッジラフネスが劣る場合が生じるおそれがある。なお、厚さ D は 3 ～ 600 Å、特に 10 ～ 300 Å であることが好ましい。また、多層膜の全層厚さは 30 ～ 2000 Å が好ましい。

【0020】

上記多層膜の製造方法につき更に詳述すると、まず、1 つのスパッタチャンバー内にモリブデンシリサイド等の金属シリサイドターゲットとシリコンターゲット、あるいはモリブデン等の金属ターゲットとシリコンターゲットとの組み合わせなど各種組成のターゲットを複数設ける。

【0021】

1 層につき 1 つのターゲットのみを放電、スパッタリングさせてもよいし、複数のターゲットを同時に放電してスパッタリングを行い、夫々のターゲットから飛散する膜成分を合成しながら成膜（一般にコースパッタ (co sputter) という）してもよい。このとき、基板は、夫々のターゲットからの膜成分が均一に混合されるように、回転させておくことが望ましい。各ターゲットに印加

する放電パワーを調整することで所望の膜組成が得られる。

【0022】

この場合、前記複数のターゲットにより多層膜をスパッタリング成膜する際に、ターゲットに印加する電力の組み合わせを、各層の界面付近で徐々に変える際の電力傾斜期間が、各層を成膜完了するまでの時間の10%以上、より好ましくは20～50%であることが好ましい。

【0023】

このような成膜装置を使用し、多層膜を製造するのであるが、1層分の成膜が終了する一定期間手前から各ターゲットの放電パワーを徐々に変更していき、次の膜の組成となるように調整する。この結果、各層の界面付近の組成及び／又は組成比が徐々になだらかに傾斜した構造が得られる。

【0024】

ここで、このような傾斜した層は、ターゲットに対する放電電力を調整することにより得ることができるが、ターゲットに対する放電電力を連続的に変化させることで、実質的に組成が連続的に変化する傾斜膜が得られ、放電電力を段階的に乃至間欠的に変化させることで、組成が段階的に変化する傾斜膜が得られる。

【0025】

本発明において、スパッタリング法は、直流電源を用いたものでも高周波電源を用いたものでもよく、また、マグネトロンスパッタリング方式であっても、コンベンショナル方式であってもよい。

【0026】

スパッタリングガスの組成は、アルゴン、キセノン等の不活性ガスと必要に応じて窒素ガスや酸素ガス、各種酸化窒素ガス、酸化炭素ガス等を成膜される多層膜が所望の組成を持つように適宜に添加するとよい。

【0027】

位相シフト膜を構成する場合、成膜される位相シフト膜の透過率を上げたい時には、膜中に酸素及び窒素が多く取込まれるようにスパッタリングガスに添加する酸素や窒素を含むガスの量を増やす方法、スパッタリングターゲットに予め酸素や窒素を多く添加したターゲットを用いる方法などにより調製することができ

る。

具体的には、モリブデンシリサイド酸化窒化物 (MoSiON) を成膜する場合には、ターゲットとしてモリブデンシリサイドを用い、スパッタガスとしてアルゴンガスと窒素ガスと酸素ガスを含むスパッタガスで反応性スパッタリングすることが好ましい。

【0028】

また、モリブデンシリサイドの酸化物や窒化物、あるいはモリブデンの代わりに他の金属 (例えばジルコニウム等) を用いた場合にも同様である。

【0029】

ここで、金属シリサイドの酸化物、窒化物、酸窒化物 (酸化窒化物) の組成は、 Me (Mo , Zr 等の金属) = 0 原子% を超え 25 原子% 以下、好ましくは 0.2 ~ 25 原子%、 Si = 10 ~ 33 原子%、 O = 0 ~ 67 原子%、 N = 0 ~ 57 原子% の範囲から適宜選定されることが好ましい。

【0030】

より具体的には、モリブデンシリサイドの酸化物 (MoSiO) の場合は、 Mo = 0 原子% を超え 25 原子% 以下、 Si = 10 ~ 33 原子%、 O = 33 ~ 67 原子% であることが好ましく、モリブデンシリサイドの窒化物 (MoSiN) の場合は、 Mo = 0 原子% を超え 25 原子% 以下、 Si = 10 ~ 42 原子%、 N = 33 ~ 58 原子% であることが好ましく、モリブデンシリサイドの酸化窒化物 (MoSiON) の場合は、 Mo = 0.2 ~ 25 原子%、 Si = 10 ~ 57 原子%、 O = 1 ~ 60 原子%、 N = 6 ~ 57 原子% であることが好ましい。なお、シリコン酸化物、窒化物、酸窒化物の場合は、上記組成において、 Mo = 0 原子% であることが好ましい。

【0031】

一方、金属膜で積層膜を構成し、例えば反射膜の機能をもたせる場合は、 Mo , Zr , Ti , Al , Au , Cu , Ag , Cr , Ni , Co , Pd , Pt , Si 等の金属を任意に組み合わせて用いることができ、単体を積層してもよいし、他の金属原子を 1 ~ 50 原子% 含む合金を組み合わせて積層してもよい。なかでも、 Mo を Si の組み合わせが好ましく、この場合、 Mo と Si の単体を各々積層

してもよいし、必要に応じて他の金属元素を 1～50 原子%含む Mo 合金膜と、他の金属元素を 1～50 原子%含む Si 合金膜とを各々積層してもよい。

【0032】

本発明においては、図 3 に示したように、位相シフト多層膜 2 上に、クロム系遮光膜 3 を設けるか、又は図 4 に示したように、クロム系遮光膜 3 からの反射を低減させるクロム系反射防止膜 4 をクロム系遮光膜 3 上に形成することもできる。更に、図 5 に示したように、基板 1 側から位相シフト多層膜 2、第 1 のクロム系反射防止膜 4、クロム系遮光膜 3、第 2 のクロム系反射防止膜 4' の順に形成することもできる。

【0033】

この場合、クロム系遮光膜又はクロム系反射防止膜としてはクロム酸化炭化物 (CrOC) 又はクロム酸化窒化炭化物 (CrONC) もしくはこれらを積層したものをを用いることが好ましい。

【0034】

このようなクロム系遮光膜又はクロム系反射防止膜は、クロム単体又はクロムに酸素、窒素、炭素のいずれか又はこれらを組み合わせたものを添加したターゲットを用い、アルゴン、クリプトン等の不活性ガスに炭素源として二酸化炭素ガス等を添加したスパッタガスをを用いた反応性スパッタリングにより成膜することができる。

【0035】

具体的には、CrONC 膜を成膜する場合にはスパッタガスとしては CH₄, CO₂, CO 等の炭素を含むガスと、NO, NO₂, N₂ 等の窒素を含むガスと、CO₂, NO, O₂ 等の酸素を含むガスをそれぞれ 1 種以上を導入するか、これらに Ar, Ne, Kr 等の不活性ガスを混合したガスをを用いることもできる。特に、炭素源及び酸素源ガスとして CO₂ ガスをを用いることが基板面内均一性、製造時の制御性の点から好ましい。導入方法としては各種スパッタガスを別々にチャンバー内に導入してもよいし、いくつかのガスをまとめて又は全てのガスを混合して導入してもよい。

【0036】

なお、CrOC膜は、Crが20～95原子%、特に30～85原子%、Cが1～30原子%、特に5～20原子%、Oが1～60原子%、特に5～50原子%であることが好ましく、また、CrONC膜は、Crが20～95原子%、特に30～80原子%、Cが1～20原子%、特に2～15原子%、Oが1～60原子%、特に5～50原子%、Nが1～30原子%、特に3～20原子%であることが好ましい。

【0037】

本発明のフォトマスクは、上記のようにして得られるフォトマスクブランクの多層膜がパターン形成されてなるものである。

具体的には、図2に示したようなフォトマスクを製造する場合は、図6（A）に示したように、上記のようにして基板11上に多層膜12を形成した後、レジスト膜13を形成し、図6（B）に示したように、レジスト膜13をリソグラフィ法によりパターンニングし、更に、図6（C）に示したように、多層膜12をエッチングした後、図6（D）に示したように、レジスト膜13を剥離する方法が採用し得る。この場合、レジスト膜の塗布、パターンニング（露光、現像）、エッチング、レジスト膜の除去は公知の方法によって行うことができる。

【0038】

なお、位相シフト多層膜上にクロム系遮光膜及び／又はクロム系反射防止膜（クロム系膜）を形成した場合には、露光に必要な領域の遮光膜及び／又は反射防止膜をエッチングにより除去し、位相シフト多層膜を表面に露出させた後、上記同様に位相シフト多層膜をパターンニングすることにより、図7に示すような基板外周縁側にクロム系遮光膜3が残った位相シフトマスクを得ることができる。また、クロム系膜の上にレジストを塗布し、パターンニングを行い、クロム系膜と位相シフト多層膜をエッチングでパターンニングし、更に露光に必要な領域のクロム系膜のみを選択エッチングにより除去し、位相シフトパターンを表面に露出させてフォトマスクを得ることもできる。

【0039】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記

の実施例に制限されるものではない。

【0040】

[実施例 1]

多層膜として、モリブデンシリサイド酸窒化物 (MoSiON) 膜と酸窒化シリコン (SiON) 膜の交互積層膜を作成した。

成膜には、図 8 に示すような 2 つのターゲット 22a, 22b を設けた直流スパッタリング装置を用いた。 MoSiON 膜用のターゲット 22a として $\text{MoSi}_{3.5}$ ターゲットを使用し、 SiON 膜用のターゲット 22b として Si ターゲットを使用した。また、スパッタガスとして、 $\text{Ar} = 20 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 、 $\text{N}_2 = 100 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 、 $\text{O}_2 = 5 \text{ cm}^3/\text{sec}$ の混合ガスを導入した。このとき、スパッタ時のガス圧力は 0.2 Pa になるように設定した。

石英基板上に、まず $\text{MoSi}_{3.5}$ ターゲットに 1000 W の放電電力を印加して、基板を 30 rpm で回転させながらスパッタ成膜を行い、厚み 270 \AA まで第 1 層目膜を成膜した。続けて、 $\text{MoSi}_{3.5}$ ターゲットの放電電力を徐々に弱めていく一方、 Si ターゲットの放電パワーを徐々に強めていった。 MoSiON 膜を成膜開始してから 305 \AA に到達した時に、 $\text{MoSi}_{3.5}$ ターゲットの放電パワーを 0 W とし、 Si ターゲットの放電パワーが 1000 W となるように変更して SiON 膜の成膜への移行を終了した。上記の方法により d/D が 0.1 の傾斜組成領域を形成した。

次いで、 Si ターゲットの放電パワーを 0 W まで徐々に弱めていく一方、 $\text{MoSi}_{3.5}$ ターゲットの放電パワーを 1000 W まで徐々に強めていく操作を行い、以下同様の操作により膜を交互に積層させ、最終的に合計 4 層の多層膜を得た。

【0041】

ラインエッジラフネス (LER) の評価

上記条件で得られた多層膜上に図 6 (A) に示したように、レジスト膜 13 を形成し、図 6 (B) に示したように、レジスト膜 13 をパターンニングし、更に、図 6 (C) に示したように、多層膜 12 をドライエッチングした後、図 6 (D) に示したように、レジスト膜 13 を剥離した。

得られたパターンを観察し、多層膜のLERを測定したところ、10nmと優れた値であった。

【0042】

〔実施例2〕

多層膜として、MoSiON膜とSiON膜の交互積層膜を作成した。

成膜には、図8に示すような2つのターゲットを設けた直流スパッタリング装置を用いた。MoSiON膜用のターゲットとしてMoSi_{3.5}ターゲットを使用し、SiON膜用のターゲットとしてSiターゲットを使用した。また、スパッタガスとして、Ar=20cm³/sec、N₂=100cm³/sec、O₂=5cm³/secの混合ガスを導入した。このとき、スパッタ時のガス圧力は0.2Paになるように設定した。

石英基板上に、まずMoSi_{3.5}ターゲットに1000Wの放電電力を印加して、基板を30rpmで回転させながらスパッタ成膜を行い、厚み240Åまで第1層目膜を成膜した。続けて、MoSi_{3.5}ターゲットの放電電力を徐々に弱めていく一方、Siターゲットの放電パワーを徐々に強めていった。MoSiON膜を成膜開始してから310Åに到達した時に、MoSi_{3.5}ターゲットの放電パワーを0Wととし、Siターゲットの放電パワーが1000Wとなるように変更してSiON膜の成膜への移行を終了した。上記の方法によりd/Dが0.2の傾斜組成領域を形成した。

次いで、Siターゲットの放電パワーを0Wまで徐々に弱めていく一方、MoSi_{3.5}ターゲットの放電パワーを1000Wまで徐々に強めていく操作を行い、以下同様の操作により膜を交互に積層させ、最終的に合計4層の多層膜を得た。

【0043】

ラインエッジラフネス（LER）の評価

上記条件で得られた多層膜上に図6（A）に示したように、レジスト膜13を形成し、図6（B）に示したように、レジスト膜13をパターンニングし、更に、図6（C）に示したように、多層膜12をドライエッチングした後、図6（D）に示したように、レジスト膜13を剥離した。

得られたパターンを観察し、多層膜のLERを測定したところ、8 nmと優れた値であった。

【0044】

[実施例3]

多層膜として、MoSiON膜とSiON膜の交互積層膜を作成した。

成膜には、図8に示すような2つのターゲットを設けた直流スパッタリング装置を用いた。MoSiON膜用のターゲットとしてMoSi_{3.5}ターゲットを使用し、SiON膜用のターゲットとしてSiターゲットを使用した。また、スパッタガスとして、Ar=20 cm³/sec、N₂=100 cm³/sec、O₂=5 cm³/secの混合ガスを導入した。このとき、スパッタ時のガス圧力は0.2 Paになるように設定した。

石英基板上に、まずMoSi_{3.5}ターゲットに1000 Wの放電電力を印加して、基板を30 rpmで回転させながらスパッタ成膜を行い、厚み190 Åまで第1層目膜を成膜した。続けて、MoSi_{3.5}ターゲットの放電電力を徐々に弱めていく一方、Siターゲットの放電パワーを徐々に強めていった。MoSiON膜を成膜開始してから203 Åに到達した時に、MoSi_{3.5}ターゲットの放電パワーを0 Wとし、Siターゲットの放電パワーが1000 Wとなるように変更してSiON膜の成膜への移行を終了した。上記の方法によりd/Dが0.1の傾斜組成領域を形成した。

次いで、Siターゲットの放電パワーを0 Wまで徐々に弱めていく一方、MoSi_{3.5}ターゲットの放電パワーを1000 Wまで徐々に強めていく操作を行い、以下同様の操作により膜を交互に積層させ、最終的に合計6層の多層膜を得た。

【0045】

ラインエッジラフネス (LER) の評価

上記条件で得られた多層膜上に図6 (A) に示したように、レジスト膜13を形成し、図6 (B) に示したように、レジスト膜13をパターンニングし、更に、図6 (C) に示したように、多層膜12をドライエッチングした後、図6 (D) に示したように、レジスト膜13を剥離した。

得られたパターンを観察し、多層膜のLERを測定したところ、9 nmと優れた値であった。

【0046】

[実施例4]

多層膜として、モリブデン (Mo) 膜とシリコン (Si) 膜の交互積層膜を作成した。

成膜には、図8に示すような2つのターゲットを設けた直流スパッタリング装置を用いた。Mo膜用のターゲットとしてMoターゲットを使用し、Si膜用のターゲットとしてSiターゲットを使用した。また、スパッタガスとして、 $Ar = 70 \text{ cm}^3/\text{sec}$ を導入した。このとき、スパッタ時のガス圧力は0.2 Paになるように設定した。

石英基板上に、まずMoターゲットに1000Wの放電電力を印加して、基板を30 rpmで回転させながらスパッタ成膜を行い、厚み27 Åまで第1層目膜を成膜した。続けて、Moターゲットの放電電力を徐々に弱めていく一方、Siターゲットの放電パワーを徐々に強めていった。Mo膜を成膜開始してから34 Åに到達した時に、Moターゲットの放電パワーを0Wとし、Siターゲットの放電パワーが1000Wとなるように変更してSi膜の成膜への移行を終了した。上記の方法によりd/Dが0.1の傾斜組成領域を形成した。

次いで、Siターゲットの放電パワーを0Wまで徐々に弱めていく一方、Moターゲットの放電パワーを1000Wまで徐々に強めていく操作を行い、以下同様の操作により膜を交互に積層させ、最終的に合計40層の多層膜を得た。

【0047】

ラインエッジラフネス (LER) の評価

上記条件で得られた多層膜上に図6 (A) に示したように、レジスト膜13を形成し、図6 (B) に示したように、レジスト膜13をパターンニングし、更に、図6 (C) に示したように、多層膜12をドライエッチングした後、図6 (D) に示したように、レジスト膜13を剥離した。

得られたパターンを観察し、多層膜のLERを測定したところ、6 nmと優れた値であった。

【0048】

[比較例1]

多層膜として、MoSiON膜とSiON膜の積層膜を作成した。

成膜には、図8に示すような2つのターゲットを設けた直流スパッタリング装置を用いた。MoSiON膜用のターゲットとしてMoSi_{3.5}ターゲットを使用し、SiON膜用のターゲットとしてSiターゲットを使用した。また、スパッタガスとして、Ar=20cm³/sec、N₂=100cm³/sec、O₂=5cm³/secの混合ガスを導入した。このとき、スパッタ時のガス圧力は0.2Paになるように設定した。

石英基板上に、まずMoSi_{3.5}ターゲットに1000Wの放電電力を印加して、基板を30rpmで回転させながらスパッタ成膜を行い、厚み540Åまで第1層目膜を成膜した。続けて、MoSi_{3.5}ターゲットの放電電力を徐々に弱めていく一方、Siターゲットの放電パワーを徐々に強めていった。MoSiON膜を成膜開始してから610Åに到達した時に、MoSi_{3.5}ターゲットの放電パワーを0Wとし、Siターゲットの放電パワーが1000Wとなるように変更してSiON膜の成膜への移行を終了した。上記の方法によりd/Dが0.1の傾斜組成領域を形成し、続けて、第2層目膜を成膜した。

以上の操作により膜を積層させ、合計2層の多層膜を得た。

【0049】

ラインエッジラフネス (LER) の評価

上記条件で得られた多層膜上に図6 (A) に示したように、レジスト膜13を形成し、図6 (B) に示したように、レジスト膜13をパターンニングし、更に、図6 (C) に示したように、多層膜12をドライエッチングした後、図6 (D) に示したように、レジスト膜13を剥離した。

得られたパターンを観察し、多層膜のLERを測定したところ、18nmであり十分とはいえないものであった。

【0050】

[比較例2]

多層膜として、MoSiON膜とSiON膜の交互積層膜を作成した。

成膜には、図 8 に示すような 2 つのターゲットを設けた直流スパッタリング装置を用いた。MoSiON 膜用のターゲットとして MoSi_{3.5} ターゲットを使用し、SiON 膜用のターゲットとして Si ターゲットを使用した。また、スパッタガスとして、Ar = 20 cm³/sec、N₂ = 100 cm³/sec、O₂ = 5 cm³/sec の混合ガスを導入した。このとき、スパッタ時のガス圧力は 0.2 Pa になるように設定した。

石英基板上に、まず MoSi_{3.5} ターゲットに 1000 W の放電電力を印加して、基板を 30 rpm で回転させながらスパッタ成膜を行い、厚み 300 Å まで第 1 層目膜を成膜した。次に、Si ターゲットの放電パワーが 1000 W となるように変更して SiON 膜の成膜を行った。上記の方法により d/D を 0 とした。

同様の操作により膜を交互に積層させ、最終的に合計 4 層の多層膜を得た。

【0051】

ラインエッジラフネス (LER) の評価

上記条件で得られた多層膜上に図 6 (A) に示したように、レジスト膜 13 を形成し、図 6 (B) に示したように、レジスト膜 13 をパターンニングし、更に、図 6 (C) に示したように、多層膜 12 をドライエッチングした後、図 6 (D) に示したように、レジスト膜 13 を剥離した。

得られたパターンを観察し、多層膜の LER を測定したところ、16 nm であり、十分とはいえないものであった。

【0052】

以上の実施例及び比較例の結果を表 1 にまとめた。

これらの結果から、本発明の多層膜は、ラインエッジラフネスが十分に小さく、フォトリソとして非常に有用であることが確認された。

【0053】

【表 1】

No	膜1		膜2		層数	傾斜領域比率 (d/D)	LER (nm)
	膜組成	膜厚 (Å)	膜組成	膜厚 (Å)			
実施例1	MoSiON	300	SiON	50	4	0.10	10
実施例2	MoSiON	300	SiON	50	4	0.20	8
実施例3	MoSiON	200	SiON	33	6	0.10	9
実施例4	Mo	30	Si	40	40	0.10	6
比較例1	MoSiON	600	SiON	100	2	0.10	18
比較例2	MoSiON	300	SiON	50	4	0	16

【0054】

【発明の効果】

本発明によれば、複数の組成の異なる膜を積層した構造のフォトマスクブランクにおいても、その積層膜にマスクパターンをエッチング形成した際のラインエッジラフネスを小さく抑えることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施例に係る位相シフトマスクブランクの断面図である。

【図 2】

同位相シフトマスクの断面図である。

【図 3】

本発明の一実施例に係るクロム系遮光膜を設けた位相シフトマスクブランクの断面図である。

【図 4】

本発明の一実施例に係るクロム系遮光膜及びクロム系反射防止膜を設けた位相シフトマスクブランクの断面図である。

【図 5】

同別の位相シフトマスクブランクの断面図である。

【図 6】

位相シフトマスクの製造法を示した説明図であり、(A) はレジスト膜を形成

した状態、(B)はレジスト膜をパターンニングした状態、(C)はエッチングを行った状態、(D)はレジスト膜を除去した状態の概略断面図である。

【図7】

位相シフトマスクの他の実施例を示す断面図である。

【図8】

実施例で用いた直流スパッタリング装置の概略図である。

【図9】

(A)、(B)はハーフトーン型位相シフトマスクの原理を説明する図であり、(B)は(A)のX部の部分拡大図である。

【図10】

本発明の多層膜の構造と組成変化の概念図である。

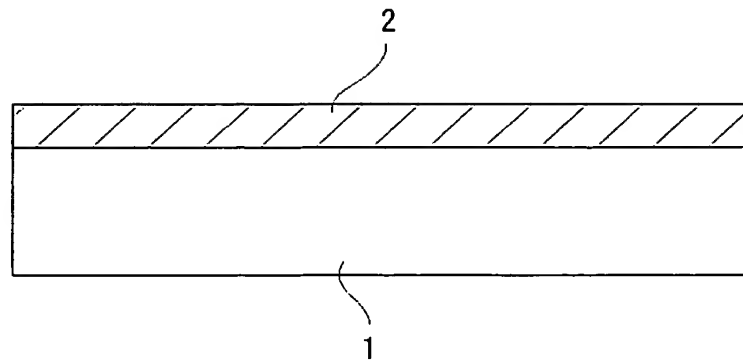
【符号の説明】

- 1, 11, 21 基板
- 12 多層膜
- 2 位相シフト膜 (位相シフト多層膜)
- 3 クロム系遮光膜
- 4, 4' クロム系反射防止膜
- 5 多層膜
- 6 多層膜中の単層膜
- 7 組成の傾斜領域
- 8 各膜組成の濃度曲線
- 1a 基板露出部
- 2a 第2光透過部 (位相シフター部)
- 13 レジスト膜
- 22a, 22b ターゲット

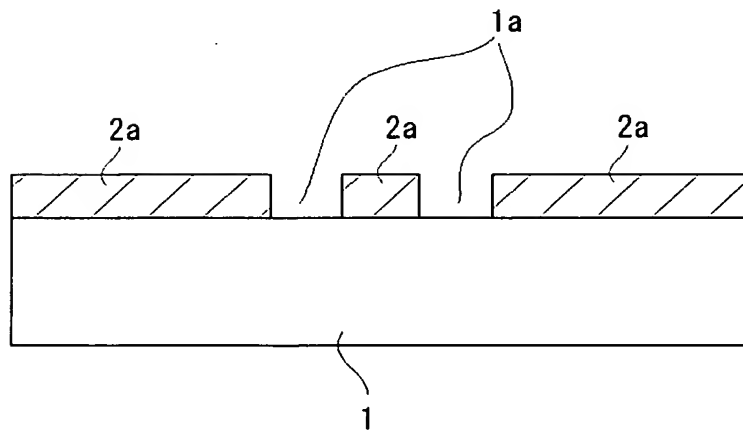
【書類名】

図面

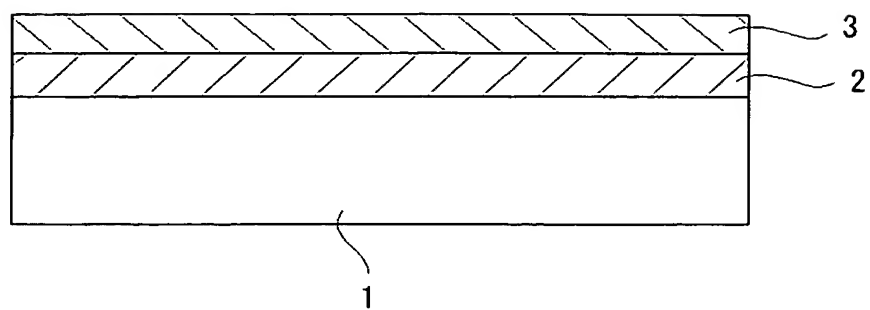
【図 1】



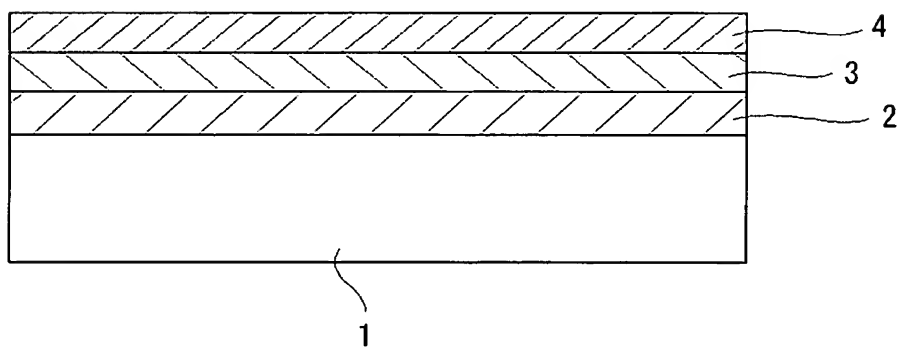
【図 2】



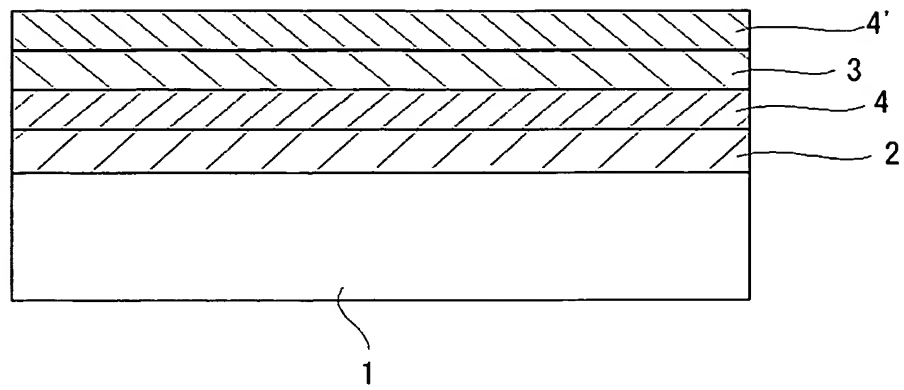
【図 3】



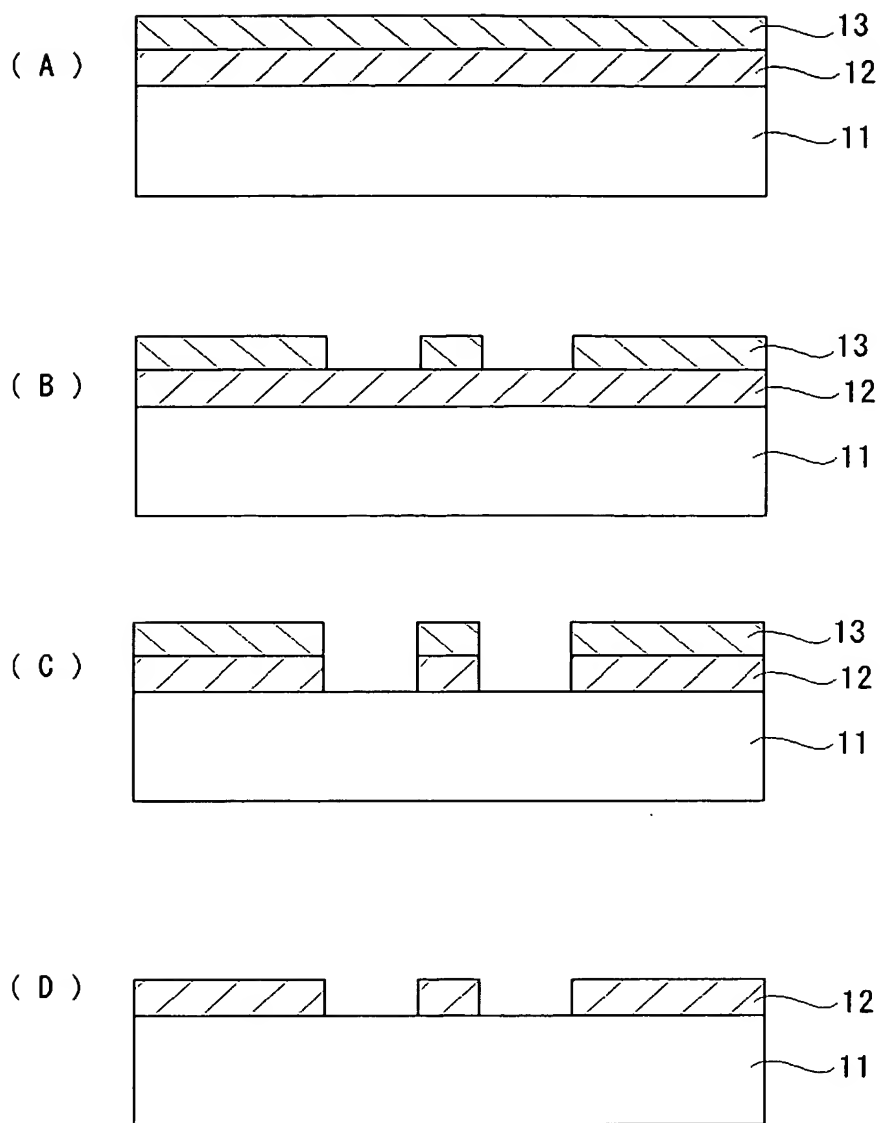
【図 4】



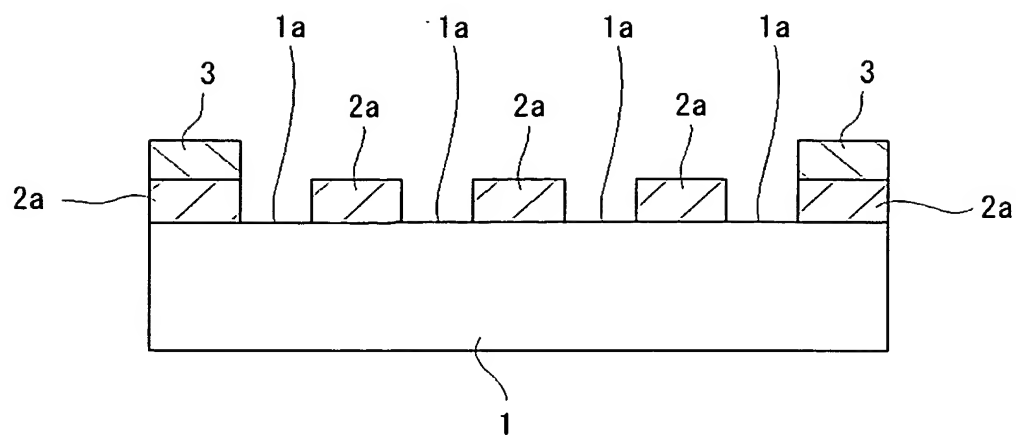
【図 5】



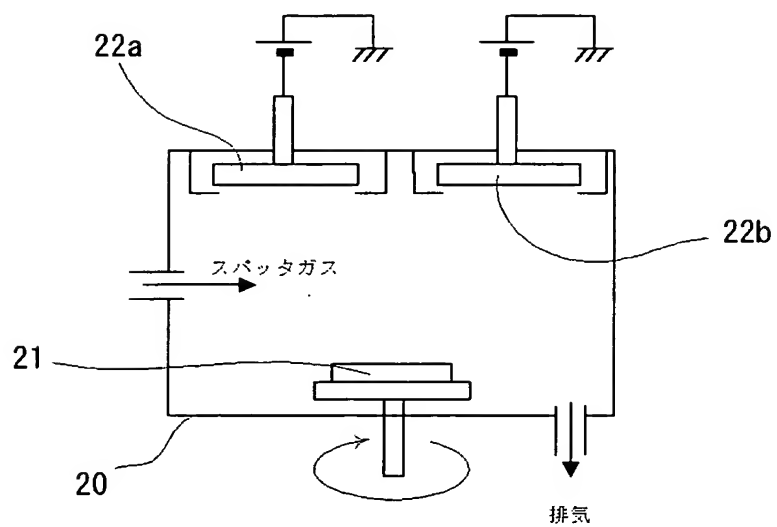
【図 6】



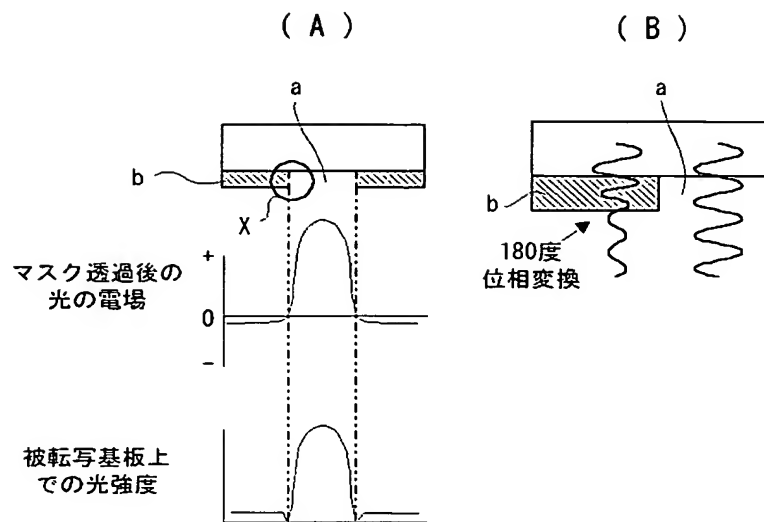
【図 7】



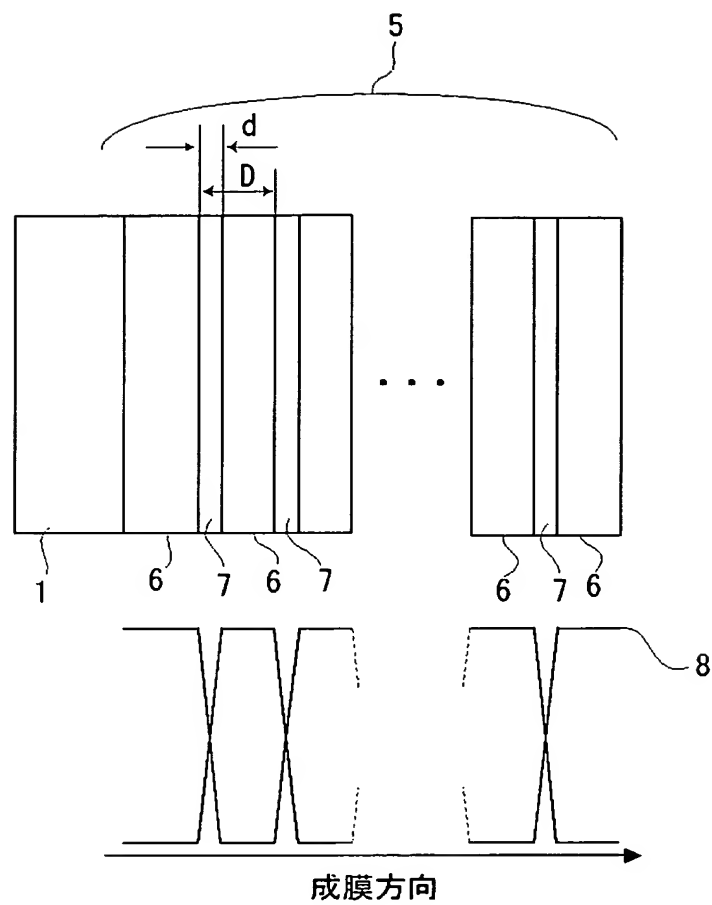
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 基板上に互いに異なる組成の4層以上で構成された多層膜を有するフォトマスクブランクにおいて、上記各層間の界面の組成がなだらかに傾斜していることを特徴とするフォトマスクブランク。

【効果】 本発明によれば、複数の組成の異なる膜を積層した構造のフォトマスクブランクにおいても、その積層膜にマスクパターンをエッチング形成した際のラインエッジラフネスを小さく抑えることが可能となる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 3 9 3 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名

信越化学工業株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 1 1 日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名

信越化学工業株式会社